Interacción de átomos con campos electromagnéticos

- El campo electromagnético (clásico)

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r},t) = -\nabla\phi(\vec{r},t) - \frac{\partial}{\partial t}\vec{A}(\vec{r},t)$$

$$\vec{B}(\vec{r},t) = \nabla\times\vec{A}(\vec{r},t)$$

$\vec{\mathcal{E}}$ y $\vec{B}$ no cambian bajo transformaciones de norma en $\vec{A}$ y ϕ.

$$\vec{A}' = \vec{A} + \nabla F(\vec{r},t) \qquad \phi' = \phi - \frac{\partial F}{\partial t}(\vec{r},t)$$

En la norma de Coulomb: $\nabla\cdot\vec{A} = 0$

El Hamiltoniano clásico para una partícula cargada

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} - q\vec{A})^2 + q\phi$$

$$m\vec{v} = \vec{p} - q\vec{A}$$

Para un átomo (en el M.R. del núcleo)

$$H(t) = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\left[\vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i,t)\right]^2 - \sum_{i=1}^{N}\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i<j=1}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$$+\sum_{i=1}^{N}\underbrace{e\vec{r}_i\cdot\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}_i)}_{\vec{d}_i\cdot\vec{\mathcal{E}}} + \sum_{i=1}^{N}\left(g_s\frac{e}{2m}\right)\vec{S}_i\cdot\vec{B}(\vec{r}_i,t)$$

Campos eléctricos estáticos

(y homogéneos en el átomo)

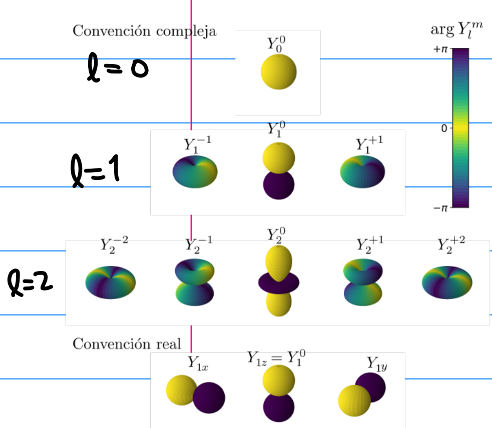
$$H = \underbrace{H_0}_{\text{atómico}} + \sum_{i=1}^{N} e\vec{r}_i \cdot \vec{\mathcal{E}} = H_0 - \vec{D} \cdot \vec{\mathcal{E}}$$

$$\vec{D} = \sum_{i=1}^{N} \vec{d}_i = \sum_{i=1}^{N} -e\vec{r}_i$$

- El caso de hidrógeno (H_0 estructura principal)

$$\vec{D} = \vec{d} = -e\vec{r}$$

- Propiedades del operador dipolar:



- Si $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ son edos. con paridad definida, $\langle\alpha|\vec{d}|\beta\rangle = 0$ si $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ tienen la misma paridad.

- Para eigenestados de pot. central, la paridad del estado está determinada por la paridad de ℓ.

- El caso de H es especial porque hay estados degenerados con distinta paridad

Usaremos s.p.g. $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_0 \hat{z}$

Ponemos el eje de cuantización a lo largo de z.

- Estado base $(n=1)$

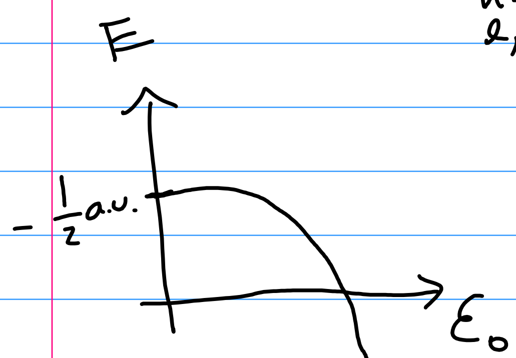
– A primer orden en $\mathcal{E}_0$

$$\Delta E^{(1)}_{\underset{nlm}{100}} = \langle 100| -\vec{d}\cdot\vec{\mathcal{E}}\,|100\rangle = -\mathcal{E}_0\langle 100|d_z|100\rangle$$
$$= -\cancelto{0}{\langle 100|\vec{d}|100\rangle}\cdot\vec{\mathcal{E}} = 0$$

– A segundo orden en $\mathcal{E}_0$

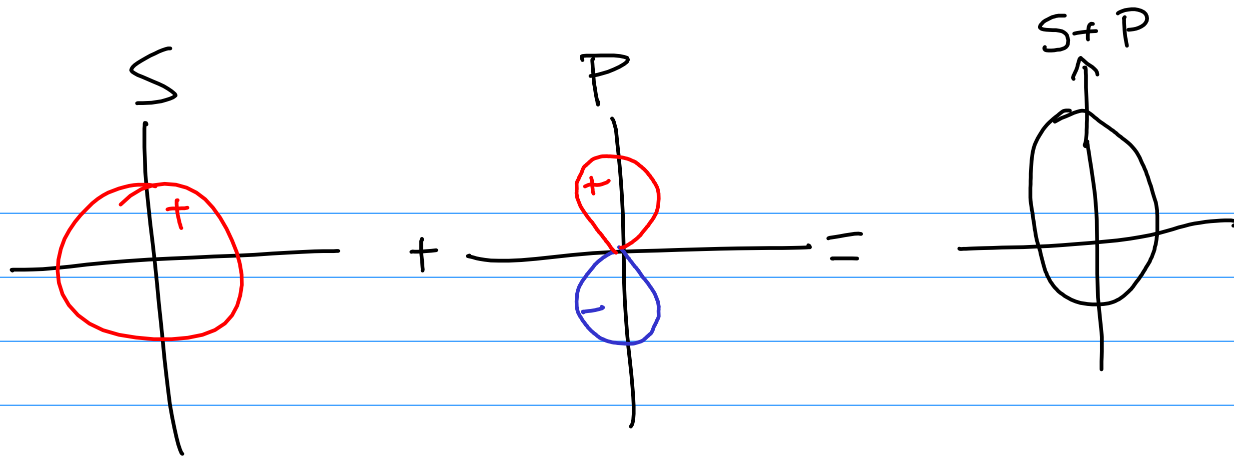
$$\Delta E^{(2)}_{100} = \sum_{\substack{n\neq 1\\ l,m}} \frac{|\langle 100| -\mathcal{E}_0 e z|nlm\rangle|^2}{E_1 - E_n}$$

$$= \mathcal{E}_0^2 e^2 \sum_{\substack{n\neq 1\\ l,m}} \frac{|\langle 100|z|nlm\rangle|^2}{E_1 - E_n} < 0$$



El eigenvector

$$|\psi_{100}\rangle = |100\rangle - e\mathcal{E}_0 \sum_{\substack{n\neq 1\\ l,m}} \left(\frac{\overset{P}{\langle nlm|}z\overset{S}{|100\rangle}}{E_1 - E_n}\right)|n\,l\,m\rangle$$



$$\langle 100 | \vec{d} | 100 \rangle = 0$$

$$\langle \Psi_{100} | \vec{d} | \Psi_{100} \rangle \neq 0$$

Primer estado excitado de H $(n=2)$

Degenerados $|200\rangle, |21{-1}\rangle, |210\rangle, |211\rangle$

Habria que calcular la matriz de 4×4

notación Steck.

$$\langle n l m | d_q | n' l' m' \rangle = \frac{(n l \| \vec{d} \| n' l')}{\sqrt{2l+1}} \langle l m | l' m'; 1 q \rangle$$

no depende de m, m', q

Si se pone $\sqrt{\ }$ se usan $(\| \|)$ en vez de $\langle \| \| \rangle$.

Clebsch-Gordan

$$\left\{ \begin{aligned} \hat{e}_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{e}_x - i\hat{e}_y) \\ \hat{e}_0 &= \hat{e}_z \\ \hat{e}_{+1} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{e}_x + i\hat{e}_y) \end{aligned} \right.$$

$\langle l m | l' m'; 1 q \rangle$ Es como si sumamos dos momentos angulares $j_1 = l'$ $j_2 = 1$

Es $\neq 0$ si

$|l'-1| \leq l \leq l'+1$

$m = m' + q$

En particular para $-\vec{d}\cdot\vec{\mathcal{E}} = -\mathcal{E}_0 d_z = -\mathcal{E}_0 d_0$

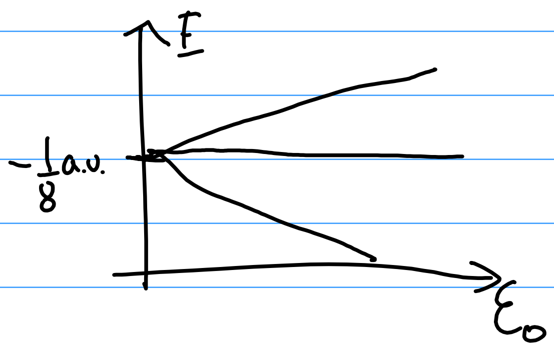
$m = m'$ para que $\langle l m | l' m' ; 1 q \rangle$

Los elementos de matriz distintos de cero son: $\langle 200 | -\vec{d}\cdot\vec{\mathcal{E}} | 210 \rangle$ y su c.c.

$$
\begin{array}{ccccc}
|200\rangle, & |21{-1}\rangle, & |210\rangle, & |211\rangle & \\
\left(\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ \gamma\mathcal{E}_0 \\ 0 \end{array}\right. & \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} & \begin{array}{c} \gamma\mathcal{E}_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} & \left.\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array}\right) & \begin{array}{c} \langle 200| \\ \langle 21{-1}| \\ \langle 210| \\ \langle 211| \end{array}
\end{array}
$$

$$\gamma\mathcal{E}_0 = \langle 210 | -\mathcal{E}_0 z e | 200 \rangle$$

Eigenestado	Corrección
$\|211\rangle$	0
$\|21{-1}\rangle$	0
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\|210\rangle + \|200\rangle)$	$\gamma\mathcal{E}_0$
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\|210\rangle - \|200\rangle)$	$-\gamma\mathcal{E}_0$



Para $n=3$